

PENENTUAN KEASAMAN BUAH NENAS VARIETAS CAYENNE SECARA TIDAK MERUSAK MENGGUNAKAN SHORT WAVELENGTH NEAR INFRARED (SW-NIR) SPECTROSCOPY

Non destructive Determination of Acidity of Cayenne Pineapple fruit using Short Wavelength NEAR Infrared (SW-NIR) Spectroscopy

Oleh
Diding Suhandy*

ABSTRACT

The acidity of pineapple fruit is one of the most important quality parameter determining the consumer acceptance. The objective of this research was to establish a nondestructive determination of acidity in cayenne pineapple fruit using short wavelength near infrared (SW-NIR) spectroscopy. In this research, a number of 124 samples, consisting of 64 samples for calibration and 60 samples for validation sample set were used, respectively. The spectra of pineapples were acquired at one position for each sample in absorbance mode using a portable spectrometer operated at 300-1100 nm. The acidity of pineapples was measured using titration method. Using the Unscrambler, statistical software for multivariate calibration, a correlation between the spectra and the acidity of pineapples will be investigated. Then, a calibration model for determining the acidity of pineapples will be developed. The result showed that the best calibration model was identified for second derivative spectra in the wavelength range of 700-970 nm with $R^2 = 0.95$. Standard error of prediction (SEP) = 0.048 and standard error of calibration (SEC) = 0.024. The validation result showed that its calibration model had low bias. By a 95% confidence *t-test* there were no significance differences between the acidity measured by the titration method and that predicted by SW-NIR spectroscopy.

Keywords: pineapple, absorbance mode, acidity, near infrared spectroscopy, calibration model

PENDAHULUAN

Buah nenas merupakan salah satu buah tropik yang populer dan saat ini menjadi salah satu buah unggulan di Provinsi Lampung. Di Provinsi Lampung, buah nenas dibudidayakan secara intensif dan diolah dalam bentuk nenas kaleng (*sliced pineapple*) dan dipasarkan hingga ke luar negeri.

Keasaman (*acidity*) pada buah nenas merupakan salah satu faktor yang menentukan penerimaan konsumen terhadap buah nenas. Selama ini pengukuran level keasaman buah nenas dilakukan secara konvensional dengan merusak produk dan metode titrasi yang cukup lama dan dengan biaya yang cukup mahal. Ditambah lagi pengukuran keasaman dengan metode titrasi juga menghasilkan limbah baik limbah nenas maupun limbah bahan-bahan kimia.

Pengukuran level keasaman buah-buahan secara tidak merusak telah cukup banyak dilakukan. Lammertyn et al. (1998) mengevaluasi penggunaan panjang gelombang 380–1650 nm pada pengukuran keasaman buah apel Jonagold secara tidak merusak. Lammertyn et al. (1998) berhasil membangun model kalibrasi untuk pengukuran keasaman secara tidak merusak dengan nilai koefisien korelasi (*r*) sebesar 0.93 dan SEP (*Standard Error of Prediction*) sebesar 0.068. Kemudian He et al. (2005) berhasil membangun model kalibrasi untuk pengukuran keasaman buah tomat menggunakan VIS/NIR spectroscopy dengan nilai koefisien korelasi sebesar 0.92 dan SEP sebesar 0.07. Kemudian dalam literatur terbaru Gómez et al. (2006) berhasil membangun model kalibrasi untuk pengukuran keasaman buah jeruk Satsuma mandarin secara tidak merusak

dengan menggunakan VIS/NIR spectroscopy dengan nilai koefisien korelasi (*r*) sebesar 0.87 dan SEP sebesar 0.18.

Penelitian ini bertujuan untuk membangun model kalibrasi untuk pengukuran keasaman buah nenas secara tidak merusak menggunakan NIR spectroscopy pada panjang gelombang pendek yaitu 700-1100 nm (SW-NIR spectroscopy). Kemudian mengevaluasi model kalibrasi yang diperoleh dan dikomparasi dengan hasil-hasil penelitian sebelumnya.

BAHAN DAN METODE

Bahan dan Alat

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah buah nenas segar varietas *Cayenne* dalam bentuk normal. Buah nenas ini diperoleh dari P.T. *Great Giant Pineapple* (GGP), Terbanggi Besar, Lampung Tengah. Buah nenas yang digunakan memiliki karakteristik sebagai berikut : permukaan kulit buah bersih, tidak cacat, serta bebas dari bercak jamur atau penyakit. Sebanyak 148 sampel buah nenas akan digunakan dalam penelitian ini. Sampel yang digunakan terdiri atas tiga tingkat kematangan yaitu kematangan 50%, kematangan 75% dan kematangan 100%.

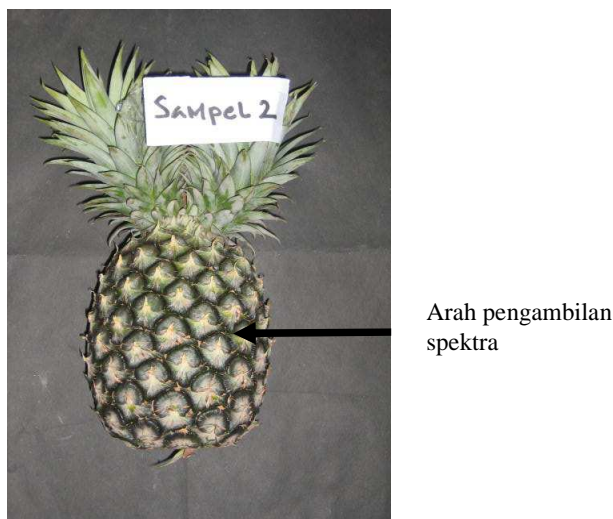
Spektra buah nenas diambil dengan menggunakan alat NIR Spektrometer VIS-NIR USB 4000 (*The Ocean Optics, USA*) dalam mode interaktif menggunakan *probe fiber optik*. Spektrometer VIS-NIR USB4000 merupakan salah satu spektrometer yang bekerja pada panjang gelombang 300-1100 nm. Spektrometer ini memiliki resolusi 3 nm dan menggunakan *CCD (Charge Coupled Device) array* sebagai detektor. Untuk sumber cahaya (*light resources*) digunakan lampu berbahan tungsten halogen. Spektra dari detektor

*Staf Pengajar Jurusan Teknik Pertanian
Fakultas Pertanian Universitas Lampung

akan diteruskan ke komputer melalui kabel data USB. Cara pengambilan spektra dari sampel dilakukan di dalam kotak hitam dan diletakkan pada *sampel holder* agar sampel yang diambil spektranya tidak terpengaruh oleh lingkungan luarnya dan buah diambil spektranya dengan kondisi jarak antara *fiberoptik* dan nenas pada seluruh sampel sama. Setelah pengambilan spektra selesai buah diletakkan pada *tray* dan selanjutnya akan dilakukan pengukuran keasaman buah (*acidity*).

Metode Pengambilan Spektra

Pengambilan spektra dilakukan pada 1 titik di bagian tengah buah seperti terlihat pada Gambar 1.



Gambar 1. Arah pengambilan spektra pada buah nenas.

Sebelum pengambilan spektra setiap sampel dilakukan, spektra dari *reference* diambil dengan cara meletakkan *reference* pada *sampel holder* dan diambil spektranya dengan menggunakan *fiber optik*. Setelah pengambilan spektra *reference* dilakukan pengambilan *dark* masing-masing sebanyak satu kali. Pengambilan spektra *dark* merupakan pengukuran spektra dalam keadaan tanpa cahaya dengan cara cahaya yang ada pada *light source* ditutup dengan menggunakan plat hitam.

Data spektra diolah lebih lanjut oleh perangkat lunak pengolah data multivariate The Unscrambler versi 9.7. Pada saat pengambilan spektra setiap sampel akan diambil 1 spektra pada 1 titik. Pengambilan spektra dilakukan menggunakan spektrometer VIS-NIR USB4000 pada mode interaktif yang menggunakan rumus :

$$A_{\lambda} = -\log_{10} \left(\frac{S_{\lambda} - D_{\lambda}}{R_{\lambda} - D_{\lambda}} \right) \dots\dots\dots (1)$$

(Ocean Optics, 2006)

Dimana :

S_{λ} = Intensitas panjang gelombang pada sampel

D_{λ} = Intensitas panjang gelombang pada *dark*

R_{λ} = Intensitas panjang gelombang pada *reference*

Metode Pengukuran Keasaman (*Acidity*)

Untuk keperluan analisis kimiawi, buah nenas diambil bagian dagingnya di titik pengambilan spektra untuk menghasilkan data nilai keasaman (*acidity*) dengan satuan persen (%) menggunakan metode titrasi asam-basa (Purmadi, 2008). Tabel 1 berikut memperlihatkan karakteristik sampel keasaman buah nenas yang digunakan untuk membangun model kalibrasi dan validasi.

Tabel 1. Karakteristik statistik kelompok sampel kalibrasi dan validasi yang digunakan untuk penentuan keasaman buah nenas.

Item	Sampel Kalibrasi	Sampel Validasi
Jumlah Sampel	64	60
Rentang Nilai (%)	0.20-0.74	0.21-0.74
Rataan (%)	0.47	0.46
Standar Deviasi	0.104	0.109

Analisis Data

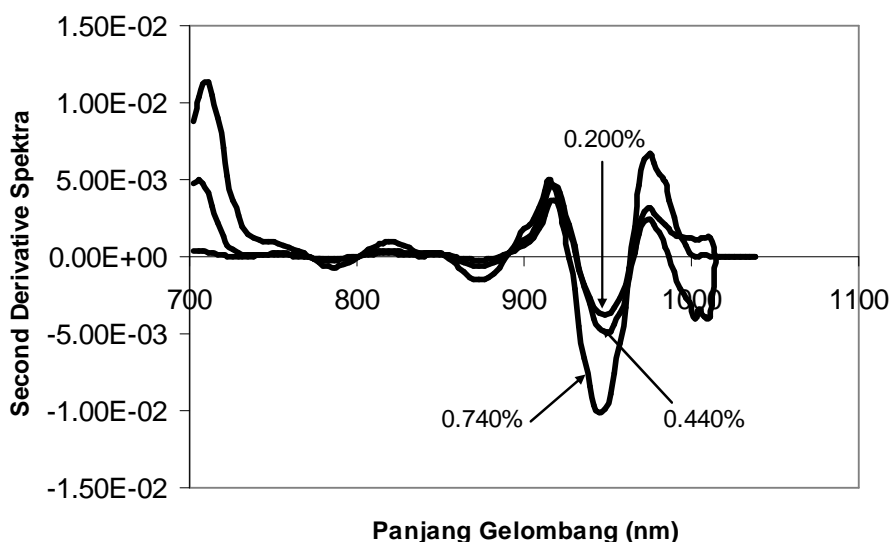
Data spektra dan data keasaman yang sudah diperoleh kemudian dikelompokkan dalam dua set data yaitu data untuk kalibrasi dan data untuk validasi. Data kalibrasi digunakan untuk membangun model kalibrasi. Model kalibrasi akan dibangun

untuk *original*, *smoothing* dan *second derivative* spektra (*Savitsky-Golay second derivative*, rata kiri kanan 33 nm) (Savitsky dan Golay, 1964). Data validasi digunakan untuk proses uji validasi. Untuk uji validasi dilakukan dengan *t-test* menggunakan model kalibrasi yang dibangun dengan sampel yang berbeda. Model kalibrasi dan validasi dibangun menggunakan *Partial Least Squares (PLS) Regression*. Semua proses tersebut dapat dilakukan oleh perangkat lunak khusus pengolah data multivariate The Unscrambler versi 9.7 (CAMO AS, Norway). Kemudian perangkat lunak SPSS (*Statistical Package for the Social Science*) versi 11.0 digunakan untuk melakukan evaluasi signifikansi level dari model yang dibangun.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Spektra NIR Buah Nenas

Spektra NIR buah nenas diambil dengan teknik *interaktan* dengan waktu integrasi 150 ms dan jumlah *scanning* per spektra sebanyak 100 *scans*. Pengambilan spektra dilakukan pada 1 titik untuk setiap sampel. Spektra NIR buah nenas secara umum identik untuk setiap sampel. Gambar 2 berikut memperlihatkan spektra NIR buah nenas dengan tiga tingkatan keasaman yang berbeda. Pada Gambar 2 jelas terlihat adanya perbedaan spektra di beberapa titik panjang gelombang seperti pada panjang gelombang 880 nm, 930 nm dan 960 nm. Perbedaan tajam terlihat pada panjang gelombang 960 nm yang ternyata berkorelasi dengan absorpsi air.



Gambar 2. Spektra *second derivative* buah nenas dengan tiga tingkatan keasamaan yang berbeda.

Membangun Model Kalibrasi

Model kalibrasi dan uji validasi untuk penentuan keasaman buah nenas dibangun dengan menggunakan *Partial Least Squares (PLS)*

Regression untuk tiga jenis spektra yaitu *original* spektra, *smoothing* spektra, dan *second derivative* spektra. Hasilnya dapat dilihat pada Tabel 2.

Tabel 2. Hasil kalibrasi dan validasi untuk penentuan keasaman pada buah nenas.

Tipe Spektra	Panjang Gelombang (nm)	F	R²	SEC	SEP	Bias	RPD
Original Spektra	700 - 950	5	0.87	0.038	0.077	-0.002	1.416
	700 - 960	6	0.91	0.032	0.076	0.002	1.434
	700 - 970	9	0.95	0.024	0.055	0.002	1.982
	700 - 980	9	0.96	0.020	0.053	0.005	2.057
	700 - 990	9	0.96	0.020	0.052	0.005	2.096
	700 - 1000	9	0.97	0.018	0.051	0.008	2.137
	700 - 1010	10	0.97	0.018	0.049	0.010	2.224
	700 - 1020	10	0.97	0.019	0.061	0.013	1.787
	700 - 1030	8	0.97	0.018	0.065	0.002	1.677
	700 - 1040	8	0.97	0.019	0.067	0.001	1.627
Smoothing	700 - 950	5	0.86	0.039	0.077	-0.003	1.416
	700 - 960	8	0.93	0.028	0.072	0.000	1.514
	700 - 970	11	0.96	0.021	0.055	0.005	1.982
	700 - 980	10	0.95	0.022	0.060	0.000	1.817
	700 - 990	7	0.92	0.290	0.680	0.004	0.160
	700 - 1000	10	0.96	0.021	0.056	0.003	1.946
	700 - 1010	10	0.96	0.020	0.058	0.002	1.879
	700 - 1020	11	0.97	0.017	0.054	-0.002	2.019
	700 - 1030	11	0.97	0.017	0.060	0.002	1.817
	700 - 1040	11	0.97	0.019	0.060	0.001	1.817
Second Derivative	700 - 950	11	0.95	0.023	0.057	-0.004	1.912
	700 - 960	10	0.95	0.024	0.056	-0.004	1.946
	700 - 970	9	0.95	0.024	0.048	-0.004	2.271
	700 - 980	10	0.95	0.023	0.048	-0.005	2.271
	700 - 990	10	0.95	0.023	0.050	-0.001	2.180
	700 - 1000	11	0.96	0.020	0.051	-0.006	2.137
	700 - 1010	10	0.95	0.024	0.055	-0.004	1.982
	700 - 1020	12	0.96	0.020	0.055	-0.006	1.982
	700 - 1030	12	0.96	0.020	0.055	-0.006	1.982
	700 - 1040	12	0.96	0.020	0.055	-0.006	1.982

Keterangan :

R² : *The multiple coefficient of determination.*SEC : *Standard error of calibration.*SEP : *Standard error of prediction.*

Bias : Rataan selisih antara nilai reference dan nilai prediksi oleh NIR.

RPD : *Ratio Prediction to Deviation* yaitu Rasio antara SEP dan Standar Deviasi (SD) dari set sampel validasi.

Tabel 2 memperlihatkan secara umum model kalibrasi yang dihasilkan cukup baik kualitasnya baik untuk *original*, *smoothing* maupun *second derivative* spektra. Hal ini terlihat dari kisaran nilai koefisien determinasi yang diperoleh yaitu terendah sebesar 0.86 dan tertinggi sebesar 0.97. Dari nilai SEC dan SEP yang diperoleh secara umum keseluruhan model kalibrasi yang dihasilkan memiliki kualitas yang cukup baik dan tidak terlalu berbeda. Namun demikian dengan

mempertimbangkan nilai RPD yang diperoleh maka kualitas model pada *second derivative* spektra relatif lebih baik dari model kalibrasi pada *original* dan *smoothing* spektra.

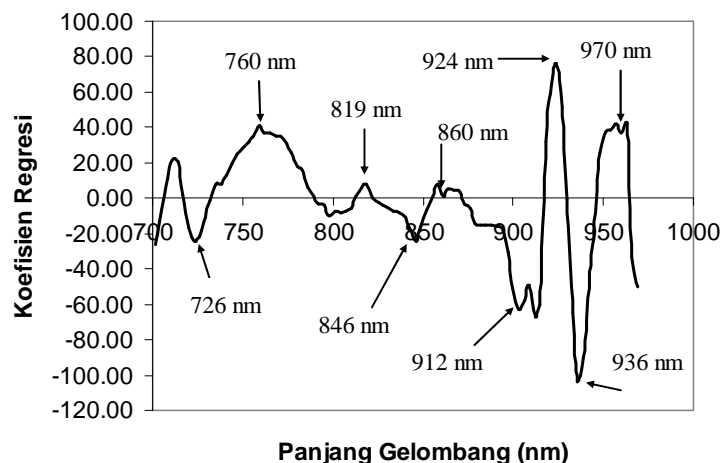
Dari Tabel 2 dapat dilihat bahwa model kalibrasi pada panjang gelombang 700-970 nm untuk *second derivative* spektra menghasilkan model kalibrasi yang terbaik dengan nilai koefisien determinasi $R^2 = 0.95$. Model kalibrasi tersebut juga memiliki SEC dan SEP yang rendah yaitu masing-

masing $SEC=0.024$ dan $SEP = 0.048$. Nilai RPD pada model kalibrasi tersebut memiliki nilai yang tinggi yaitu $RPD = 2.271$. Sedangkan nilai bias pada persamaan tersebut cukup rendah yaitu sebesar -0.004 . Hasil yang diperoleh terbukti lebih baik dari yang diperoleh oleh Lammertyn et al. (1998), He et al. (2005) dan Gómez et al. (2006).

Model kalibrasi terbaik yang diperoleh pada panjang gelombang 700-970 nm perlu diklarifikasi. Hal ini untuk memastikan bahwa pada interval panjang gelombang 700-970 nm terdapat korelasi

langsung antara keasaman dan panjang gelombang tertentu pada interval 700-970 nm tersebut. Untuk itu dibuat plot antara panjang gelombang di sumbu x dan koefisien regresi di sumbu y untuk interval panjang gelombang 700-970 nm pada *second derivative* spektra. Plot ini dapat dilihat pada Gambar 3.

Gambar 3 memperlihatkan adanya beberapa panjang gelombang yang begitu signifikan perannya dalam model kalibrasi yang dibangun. Hal ini ditandai dengan adanya beberapa panjang gelombang yang memiliki koefisien regresi tinggi.



Gambar 3. Koefisien regresi *second derivative* spektra untuk penentuan keasaman buah nenas dalam panjang gelombang 700-970 nm.

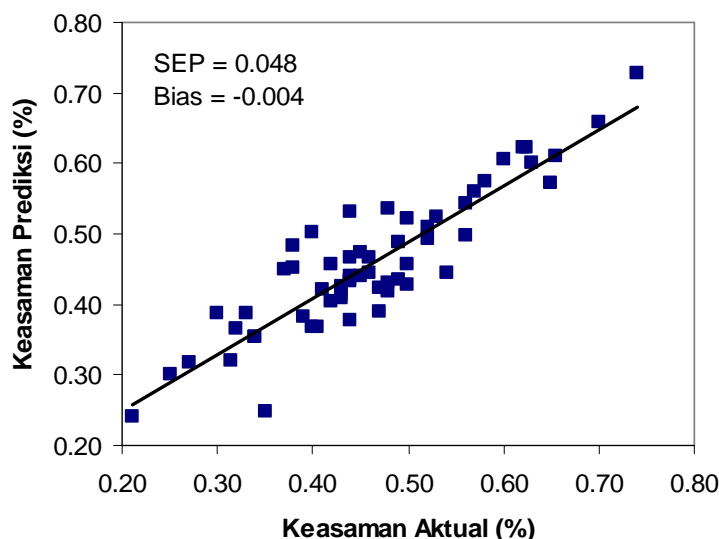
Terdapat beberapa koefisien regresi yang cukup tinggi diantaranya pada panjang gelombang 760 nm, 846 nm, 912 nm dan 970 nm. Panjang gelombang 760 nm dan 970 nm berkorelasi dengan absorpsi air (*water absorption*) sedangkan panjang gelombang 846 nm dan 912 nm berkorelasi dengan absorpsi karbohidrat (Williams and Norris, 1987).

Hal ini menunjukkan bahwa keasaman buah nenas sangat erat kaitannya dengan kandungan air dan karbohidrat pada buah nenas. Karbohidrat merupakan komponen dari TZT (Total Zat Terlarut). Keasaman memang sangat tergantung kepada kandungan air dan karbohidrat (TZT) serta interaksi antara keduanya. Buah-buah yang masih terlalu muda mempunyai kandungan gula yang kurang dan hanya sedikit asam yang mengakibatkan perbandingan TZT dengan asam tinggi. Dengan semakin matangnya buah, TZT bertambah dengan

adanya kenaikan senyawa gula sederhana yang terlarut seperti glukosa, fruktosa dan sukrosa. Adanya peningkatan senyawa gula sederhana ini merupakan hasil dari terdegradasinya senyawa kompleks karbohidrat atau pati selama proses pematangan buah berlangsung. Jumlah senyawa gula sederhana yang meningkat telah mengakibatkan kadar asam buah pada TZT menurun (Pantastico, 1975; Rukmana, 1996).

Validasi Model Kalibrasi

Setelah model kalibrasi diperoleh, dilakukan uji validasi model kalibrasi untuk mengetahui tingkat akurasi model yang dihasilkan. Untuk uji validasi dilakukan dengan metode *t - test* yang menggunakan sampel yang berbeda dari sampel kalibrasi.



Gambar 4. *Scatter plot* antara keasaman aktual dan keasaman prediksi buah nenas pada *second derivative* spektra.

Gambar 4 menunjukkan *scatter plot* antara keasaman aktual dan keasaman prediksi. Gambar 4 memperlihatkan bahwa spektra *second derivative* pada panjang gelombang 700-970 nm memiliki nilai SEP dan bias yang rendah. Pada model kalibrasi yang telah dibangun kemudian dilakukan uji tingkat kepercayaan pada taraf kepercayaan 95% yang dilakukan dengan *paired t-test* menggunakan SPSS (*Statistical Package for Social Science*). Pada sampel *test* diperoleh nilai t_{hitung} adalah 0.561 dengan nilai $p = 0.557$ serta nilai $t_{tabel} = 1.96$. Oleh karena itu, karena $p > 0.05$ dan $t_{hitung} < t_{tabel}$ maka H_0 diterima atau rata-rata kedua populasi sama. Dapat disimpulkan bahwa tidak ada perbedaan yang nyata antara keasaman aktual yang diukur dengan metode titrasi asam basa dan keasaman prediksi yang dihitung menggunakan NIR *spectroscopy*. Sehingga penentuan keasaman secara tidak merusak menggunakan NIR *spectroscopy* juga dapat terbangun dengan baik.

KESIMPULAN

Pada penelitian ini dapat disimpulkan bahwa NIR *spectroscopy* telah berhasil mengukur keasaman (*acidity*) buah nenas secara tidak merusak dengan model kalibrasi terbaik pada *second derivative* spektra dengan panjang gelombang 700-970 nm yang memiliki koefisien determinasi sebesar $R^2 = 0.95$ dengan RPD = 2.271, bias = -0.004, SEC = 0.024, dan SEP = 0.048. Dengan *paired sampel t-test* dapat dibuktikan bahwa parameter keasaman aktual yang diukur dengan metode titrasi asam-basa dan parameter keasaman prediksi yang dihitung dengan NIR *spectroscopy* adalah tidak berbeda nyata.

UCAPAN TERIMA KASIH

Terima kasih kepada Jurusan Teknik Pertanian atas dukungan sumber daya instrumentasi NIR *spectroscopy* sehingga penelitian ini dapat berlangsung dengan baik. Penulis juga mengucapkan terima kasih kepada DP2M DIKTI yang telah mendanai penelitian ini melalui program riset Hibah Bersaing T.A 2008.

PUSTAKA

- Gómez, A.H., He, Y., Pereira, A.G. 2006. Nondestructive measurement of acidity, soluble solids and firmness of Satsuma mandarin using Vis/NIR-spectroscopy techniques. *J.Food Engineering*. **77**:313–319.
- He, Y., Zhang, Y., Pereira, A.G., Gómez, A.H., and Wang J. 2005. Nondestructive determination of tomato fruit quality characteristic using Vis/NIR spectroscopy technique. *International Journal of Information Technology*. **11(11)**: 97–108.
- Lammertyn, J., Nicolai, B., Ooms, K., De Smedt, V., and De Baerdemaeker, J. 1998. Nondestructive measurement of acidity, soluble solids, and firmness of Jonagold apples using NIR spectroscopy. *J. Transaction of the ASAE* **41(4)**: 1086–1094.
- Ocean Optics. 2006. Spectrasuite spectrometer operating software (instalation and operating manual). Halma Group Company.
- Pantastico, E.R.B. 1975. Postharvest physiology, handling and utilization of tropical and sub tropical fruits and vegetables. The AVI publishing company, Inc. Westport, Connecticut.
- Purmadi, I. 2008. Penghitungan acidity menggunakan metode titrasi asam basa. Research and development. PT. Great Giant Pineapple. Lampung.
- Rukmana, R. 1996. Budidaya dan pasca panen nenas. Kanisius. Yogyakarta.
- Savitsky, A., Golay, M.J.E. 1964. Smoothing and differentiation of data by simplified least squares procedures. *Anal. Chem.* **36**:16–27.
- Williams, P.C., Norris, K.H. 1987. Qualitative applications of near infrared spectroscopy. In “Near Infrared Technology in the Agriculture and Food Industries” (ed. By Williams, P., Norris, K), Am. Soc. of Cereal Chemist Inc., St. Paul, Minn., p 241-246.